

Procesy exfoliace grafitů

Exfoliation Processes of Graphites

Ing. Petra Roupčová

doc. Ing. et Ing. Klouda Karel, CSc., Ph.D., M.B.A.

Ing. Petr Lepík, Ph.D.

Ing. Bohdan Filipi, Ph.D.

VŠB - TU Ostrava, Fakulta bezpečnostního inženýrství

Lumírova 13, 700 30 Ostrava-Výškovice

petra.roupcova@vsb.cz, karel.klouda@vsb.cz, petr.lepik@vsb.cz,

bohdan.filipi@vsb.cz

Abstrakt

Príspevok popisuje možné chemicko-mechanické cesty (mletí v kulovém mlyně, sonikace, mikrovlnné záření) exfoliace grafitu s cílem získat nanogrfen. Jsou uvedeny příklady morfologie a základní chemické analýzy produktů pomocí FTIR a schéma předpokládané exfoliace grafitu působením sil při kulovém mletí. Dále byla u námi vyrobených produktů provedena termická analýza pomocí TGA a DSC křivek.

Klíčová slova

Grafit, exfoliace, kulový mlyn, nanočástice, tepelná stabilita, kontaktní toxicita.

Abstract

The paper describes the possible chemical-mechanical ways (ball milling, sonication and microwave radiation) exfoliation of graphite to obtain nanographene. The examples of product morphology are presented and basic chemical analysis of the products by FTIR is given as well. This contribution introduces predicted diagram of exfoliation of graphite created by interaction of forces during a process of ball milling. Finally a thermal analysis of our manufactured products was made by using TGA and DSC curves.

Keywords

Graphite, exfoliation, ball milling, nanographene, nanoparticles, thermal stability, contact toxicity.

Úvod

Mezi využívané metody exfoliace vrstevnatých sloučenin patří sonikace (ultrazvuková kavitace), dále působení mikrovlnného záření a v neposlední řadě vysoce energetické mletí (kulový mlyn). Většinou se tyto metody kombinují a navazují na sebe, sonikace-mletí. Sonikace v určitém typu rozpouštědla je obecnou metodou exfoliace v kapalně fázi. Vhodné medium kapalně fáze by měl mít hodnotu povrchového napětí blízké 40 mJ/m² (EtOH, THF, DMF a pod) [1]. Výhodně je tato metoda aplikována vůči vrstevnatým sloučeninám, jako je grafit, BN, MoS₂, WS₂, jily apod., kdy lze jejich exfoliaci získat jako produkt oddělené jednotlivé vrstvy [2]. Zároveň sonikace slouží k fragmentaci částic a tím i k usnadnění mletí.

Vysoce energetické mletí je jedna z metod přípravy nanočástic kovů, jejich oxidů a to tzv. cestou TOP-DOWN. Mletí v kulovém mlyně může být tzv. suché mletí, společně s anorganickou solí, v kapalně suspenzi, v různé atmosféře (vzduch, argon, dusík, amoniak).

Příklady využití:

- Exfoliace vrstevnatých sloučenin [2].
- Dopování uhlíkaté mřížky grafenu dusíkem, sírou, halogenem [3, 4].

- Připojení funkčních skupin na okraje mřížky grafenu (-H, -COOH, -SO₃H), [5].
- Exfoliace grafitu na grafen [1].
- Příprava GO [6] a jeho redukované formy [7].
- Připojení vodíku, chloru, bromu a jodu na okraje mřížky grafenu [8] (mletí grafitu v atmosféře H₂ a halogenu).
- Připojení -OH skupin na okraje mřížky grafenu [9] (společné mletí grafitu s KOH).
- Exfoliace grafitu na grafen po tepelném odstranění karboxylových skupin po společném mletí grafitu a kyseliny šťavelové [10].
- Příprava porézního kompozitu rGO/celulóza [11] (společné mletí GO, NH₂NH₂ a celulózy).
- Mikrovlnné záření bylo aplikováno na exfoliaci a částečnou redukcí GO a takto byl připraven produkt pro aplikaci jako elektrodový materiál v kondenzátoru [12]. Grafit byl exfoliován mikrovlnným zářením a následně míchán v oxidační směsi H₂SO₄/HNO₃ 1 : 1 po dobu 24 hodin. Takto byly připraveny grafenové nanodesičky. Pomocí FTIR byly identifikovány kyslíkaté funkční skupiny [13]. GO společně s HAuCl₄ byl vystaven mikrovlnnému záření a získal se produkt s dispergovanými nanočásticemi zlata na povrchu uhlíkatého skeletu [14].

Další cesta k exfoliaci grafitu na grafen je využití dynamiky kapalin-její smykové síly. Smykovou exfoliaci umožní vytvoření turbulentního proudění, které přesahuje kritické Reynoldsovo číslo (10⁴) a lze ho docílit běžným kuchyňským mixerm [15]. Tímto způsobem se dá připravit kvalitní vícevrstvý grafen a to bez zavedení zoxidovaných skupin na hrany grafenu a deformaci C-mřížky v planárním seskupení. Smyková exfoliace grafitu v kuchyňském mixeru probíhá často v suspenzi s organickými látkami nebo detergenty (povrchově aktivní látky) např. N,N-dimethyl formamidu [15], N-methyl-2-pyrrolidonu [16], polyvinyl pyrrolidonu [17] apod.

Experimentální část

Přístroje

- Jednopolicový planetový mlyněk „Pulveresette 6“ FRITSCH (obr. 1);
- Ultrazvuková čistička Baldelin SONEREX RK 100H, 320W;
- Měření FTIR spekter: spektrometr Brucker alpha/FT-IR, software OPUS 6.5., rozsah 375-4000 cm⁻¹;
- Analýza SEM: Skenovací elektronový mikroskop FEI Quanta 650 FEG (FEI, USA);
- Twist Digital microscope Learning Resource, Inc. USA.
- Měření TGA a DSC, STA i 1500, Instrument Specialists Incorporated.
- Měření TGA/DSC2 Mettler-Toledo

Chemikálie

Grafit (KOH-I-NOOR, ČR), kyselina šťavelová, hydroxid draselný, kyselina sírová, kyselina dusičná, ethylen glykol (Sigma - Aldrich).



Obr. 1 Jednopozičový planetový mlýn

Suché mletí

Do mlýnku byla předložena směs grafitu (0,5 g) a kyseliny šťavelové (3,9 g) a následovalo mletí 3 hodiny při 550 rpm. Teplota na vnější straně nádoby se pohybovala v teplotním rozmezí 65 - 67 °C. Produkt EM (I) se druhý den smyl proudem destilované vody z mlecích kuliček a nádoby a následně byl přefiltrován s promytím etanolem a destilovanou vodou a nakonec byl sušen 12 hod při 55 °C.

Do mlýnku byla předložena směs grafitu (0,5 g) a hydroxidu sodného (5,5 g) a následovalo mletí 5 hodin při 550 rpm. Teplota na vnější straně nádoby se pohybovala také v teplotním rozmezí 65 - 67 °C. Druhý den se produkt EM (II) proudem destilované vody smyl z mlecích kuliček a nádoby a byl přefiltrován s promytím etanolem a destilovanou vodou a následně byl sušen 12 hodin při 55 °C.

Do mlýnku byla předložena směs grafitu (0,5 g) a kyseliny šťavelové (0,25 g) a manganistanu draselného (0,25 g) následovalo mletí 6 hodin při 550 rpm. Teplota na vnější straně nádoby se pohybovala v teplotním rozmezí 66 - 68 °C. Druhý den se produkt EM (IV) proudem destilované vody smyl z mlecích kuliček a nádoby a byl přefiltrován a promyt etanolem a destilovanou vodou a následně sušen 12 hod při 55 °C.

Mokré mletí

Do mlýnku byla předložena směs grafitu (0,5 g) a 20 ml dimethylsulfoxidu (DMSO) a manganistanu následovalo mletí 5 hodin při 550 rpm. Teplota na vnější straně nádoby se pohybovala v teplotním rozmezí 81 - 90 °C. Druhý den se produkt EM (III) smyl proudem destilované vody z mlecích kuliček a nádoby a byl přefiltrován (intenzivní zápach) a filtrát promyt etanolem a destilovanou vodou. Následně byl vzorek sušen 12 hod při 55 °C.

Do mlýnku byla předložena směs grafitu (0,79 g) a 10 ml dimethylformamidu (DMF) a následovalo mletí 5 hodin při 550 rpm. Teplota na vnější straně nádoby se pohybovala v teplotním rozmezí 81 - 90 °C. Druhý den se produkt EM (V) smyl proudem destilované vody z mlecích kuliček a nádoby a byl přefiltrován a filtrát promyt etanolem a destilovanou vodou. Následně byl vzorek sušen 12 hod při 55 °C.

Sonifikace

Grafit (0,44 g) byl převrstven v Erlenmeyerově baňce 20 ml ethylen glykolem a tato suspenze byla 4,5 hodin sonikována při teplotě 45 °C. Po přefiltrování následovalo promytí filtrátu etanolem a destilovanou vodou, sušení produktu ES (I) při teplotě 55 °C po dobu 12 hodin.

Grafit (0,5 g) byl převrstven v Erlenmeyerově baňce 20 ml dimethylsulfoxidem a tato suspenze byla sonikována 6 hod při teplotě 45 °C. Po přefiltrování a promytí filtrátu etanolem a destilovanou vodou následovalo sušení produktu (ES II) při teplotě 55 °C po dobu 12 hodin.

Grafit (0,62 g) byl převrstven v Erlenmeyerově baňce 8 ml dimethylformamidem a tato suspenze byla 5 hodin sonikována při 45 °C. Po přefiltrování a promytí filtrátu etanolem a destilovanou vodou následovalo sušení produktu (ES III) při teplotě 55 °C po dobu 12 hod.

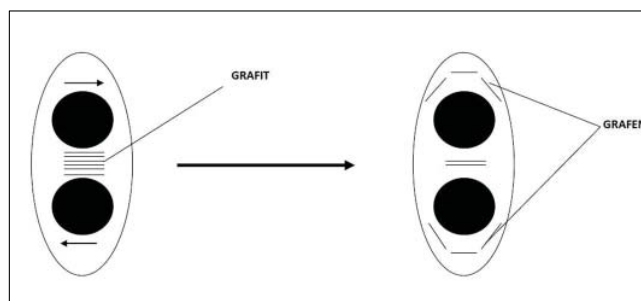
Mikrovlňné záření

Grafit (0,56 g) byl vložen v Erlenmeyerově baňce do mikrovlnné trouby 700 W po dobu 1 min. Po vychlazení byl grafit převrstven 15 ml 65 % HNO_3 a 15 ml H_2SO_4 . Tato směs byla míchána při laboratorní teplotě 4,5 hod. Druhý den byla směs vylita do 100 ml destilované vody. Po usazení produktu EW (I) následovala dekantace, přidání 100 ml destilované vody, usazení a dekantace (opakování 7x do neutrálního pH).

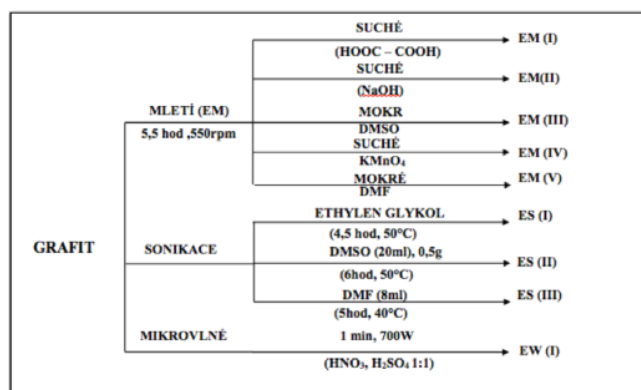
Šupinky z fólie grafen oxidu 0,28 g byly na Petriho misce vloženy na 3 min do mikrovlnné trouby 700 W po dobu 3 min. Cíle tohoto experimentu bylo testování, zda dojde k redukci, oxy skupin u grafen oxidu působením mikrovlnného záření. (Produkt dostal označení rGO).

Výsledek a diskuze

Zdrobňovací procesy pomocí drtičů a mlýnů jsou nedílnou součástí řady technologií, např. zpracování rudy, nerostů, strusky, v potravinářském průmyslu apod. Raketový rozvoj nanotechnologií měl vliv na renezanci a vývoj nových typů laboratorních a poloprovozních kulových mlýnů k využití v základním výzkumu a farmacii (metoda přípravy nanočástic tzv. TOP-DOWN). Nové konstrukce umožní mletí za intenzivního chladu, přítomnosti intenzifikačních přísad a to jak tuhého, kapalného či plynného skupenství. Kulový mlýn díky svému systému mletí a to působení koulí na materiál tlakem, úderem, stříhem a smykem se výborně osvědčil při delaminaci u vrstevnatých sloučenin. Toto působení na vrstevnatý grafit zjednodušeně vyjadřují schémata na obr. 2.



Obr. 2 Schéma delaminace grafitu při mletí v kulovém mlýnu



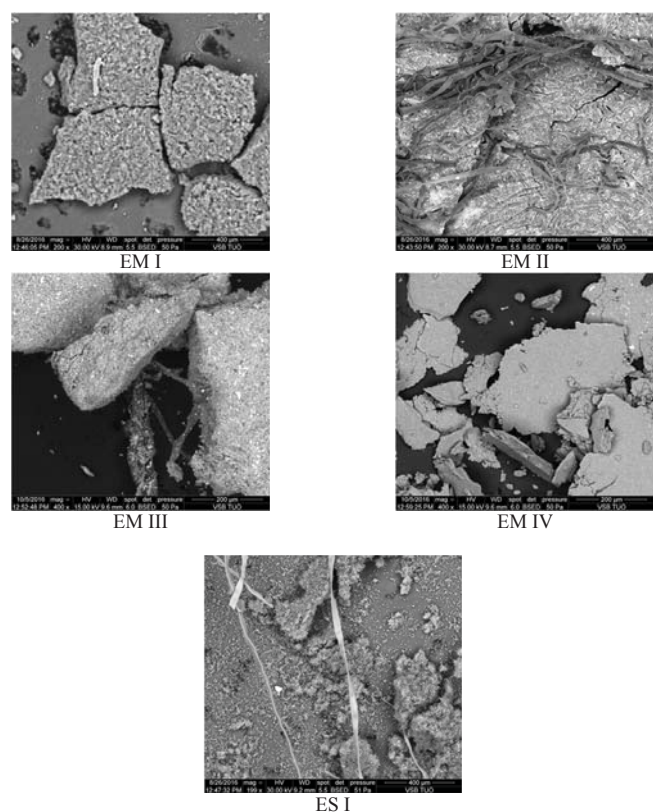
Obr. 3 Schéma realizovaných experimentů s cílem exfoliovat grafit

Při našich experimentech jsme v kulovém mlýnu mleli grafit s pevnou přísadou (suché mletí) a bez přísady v suspenzi s dimethylsulfoxidem a dimethylformamidem (mokré mletí). Reakční podmínky jsou patrné ze schématu, viz obr. 3.

Co lze na základě literárních údajů předpokládat za výsledky, u vzorku EM (I) navázání skupin $-\text{COOH}$ na hranách destiček grafenu, u vzorku EM (II) navázání skupin $-\text{OH}$, u vzorku EM (IV) skupiny $-\text{COOH}$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{OH}$.

V první etapě identifikace a produktu exfoliace grafitu jsme využili elektronový mikroskop obr. 4, optický mikroskop obr. 5, a FTIR spektroskopii obr. 6. V další etapě chystáme provést tepelnou stabilitu produktů a jejich toxicitu (fytotoxicitu).

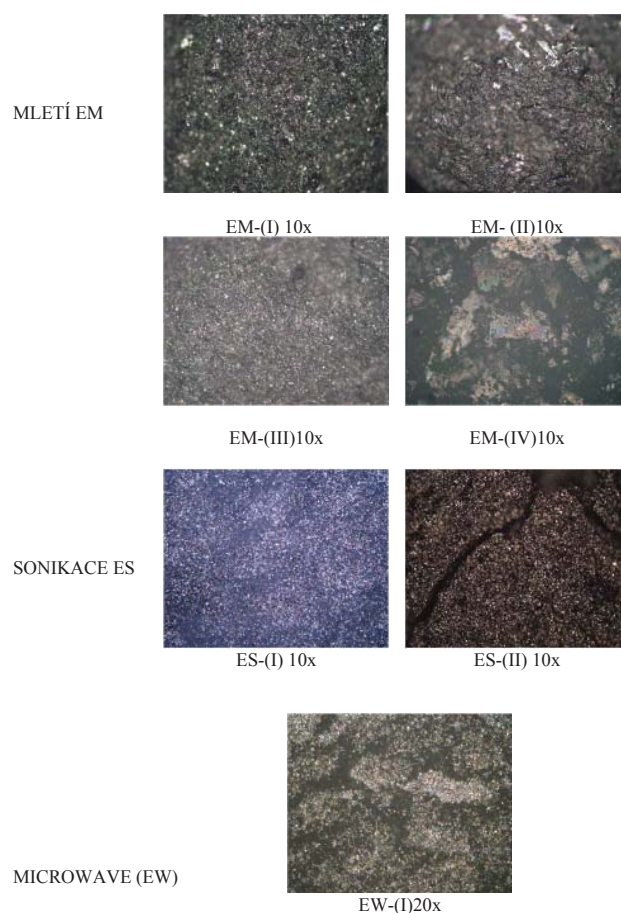
Zajímavý produkt (EM (II)) byl získán mletím přítomnosti NaOH, kdy byly pomocí SEM identifikovány uhlíkové nanostruhy (NANORIBBONS, obr. 4 -EM (II)). Toto si vysvětlujeme stříhem nanografenu (grafenových listků) při kulovém mletí za aktivní účasti radikálů $\text{HO}\cdot$. U tohoto produktu byly identifikovány pomocí přiřazených vibrací i skupiny $-\text{OH}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (1105 , 1049 cm^{-1}). Tyto skupiny byly identifikovány i u mokrého mletí s DMSO (EM (III)) a suchého mletí s KMnO_4 (EM (IV)).



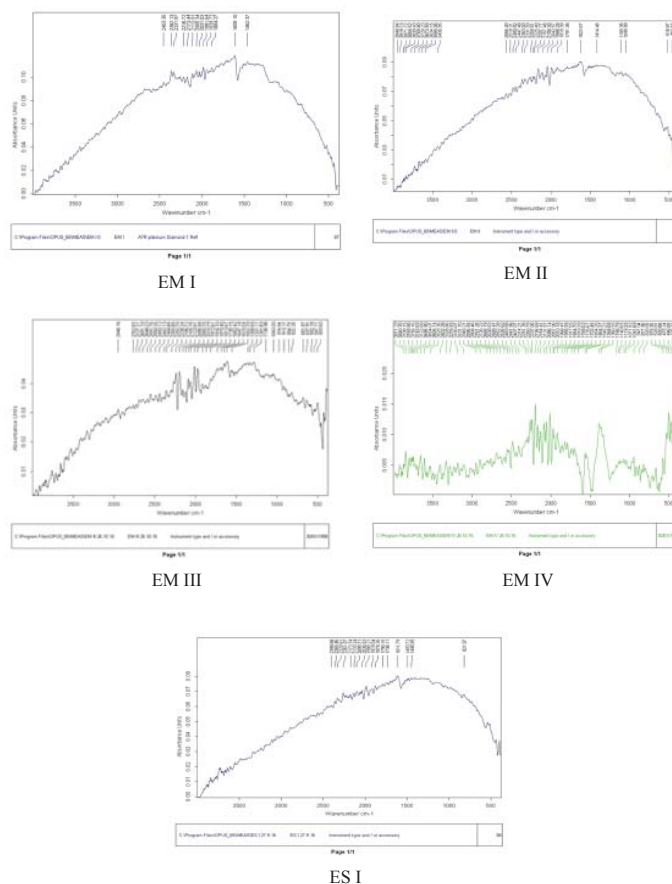
Obr. 4 Příklady elektronových snímků nově připravených produktů exfoliace grafitu

Produkt obsahuje i karbonylové popř. karboxylové skupiny (1791 cm^{-1}), které byly identifikovány i u mletí v prostředí DMSO (1730 cm^{-1}) a produktů sonikace v prostředí ethylenglykolu ES (I) a to s vibracemi při 1736 cm^{-1} a 1790 cm^{-1} . U všech produktů, u kterých byly pořízeny IR spektra lze najít vibrace charakterizující grafenový skelet ($-\text{C}=\text{C}-\text{C}-$), EM (I) 1609 cm^{-1} , ES (I) 1611 cm^{-1} , EM (II) 1623 cm^{-1} , EM (III) 1615 cm^{-1} a EM (IV) 1654 cm^{-1} .

U produktu EM (IV) - suché mletí grafitu s KMnO_4 se podařilo sejmout IR-spektru umožňující snadnější přiřazení vlnotů a porovnání intenzit absorpcí. Po přiřazení vibrací funkčním skupinám u produktů, lze konstatovat, že došlo k oxidaci uhlíkatého skeletu, a to za vzniku $-\text{OH}$ skupin ($2500-3000\text{ cm}^{-1}$), $-\text{COOH}$ ($1702, 1736\text{ cm}^{-1}$), $-\text{C}=\text{C}-$ (1654 cm^{-1}), $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (1384 cm^{-1} , 1140 cm^{-1} , 1119 cm^{-1}).



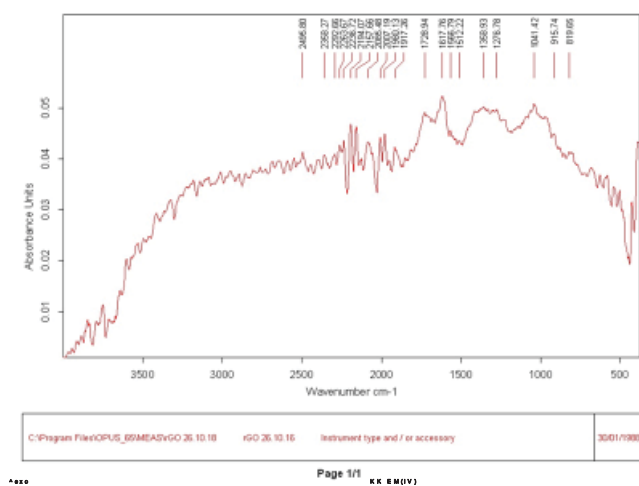
Obr. 5 Příklady mikroskopických snímků nově připravených produktů exfoliace grafitu



Obr. 6 Příklady IR spekter u nově připravených produktů exfoliace grafitu

Vedle grafitu jsme testovali vliv mikrovlnného záření na grafen oxid, kdy by mělo dojít k částečné redukci. 0,4 g GO bylo v Petriho misce vloženo do mikrovlnné trouby na 3 min, výkon 700 W. [12] Sejmuté IR spektrum produktu, který jsme značili rGO, obr. 6 má průběh křivky absorbance / vlnový rozsah odlišný od GO ve formě fólie před ozáření, al vlnočty hlavních absorbančí jsou v podstatě totožné: 1728 cm^{-1} (C=O, COOH), 1617 cm^{-1} (-C=C-C=), 1358 cm^{-1} (C-O), 1041 cm^{-1} (C-O-C, =C-O-C) a charakterizující oxoskupiny, viz obr. 7.

Odišná je tepelná stabilita rGO oproti výchozímu GO zjišťována TGA a DSC analýzou. U obou má rozklad s dvěma exoepekty. U GO 1. exoepekt max. 225 °C - váhový úbytek 43,6 hm. %. U rGO 1. exoepekt max. 228 °C - váhový úbytek 20,1 hm. %, u GO 2. exoepekt max. 450 °C - váhový úbytek 18,1 hm. %, u rGO 2. exoepekt max. 508 °C - váhový úbytek 37,5hm. %. Celkové tepelné zabarvení kompletního rozkladu je u rGO 5xvyšší než u fólie GO před ozáření. Z toho je patrné, že počátek rozkladu je při stejné teplotě, ale s nižším váhovým úbytkem. Druhý exoepekt je u rGO posunut cca o 60 °C, ale s vyšším váhovým úbytkem.

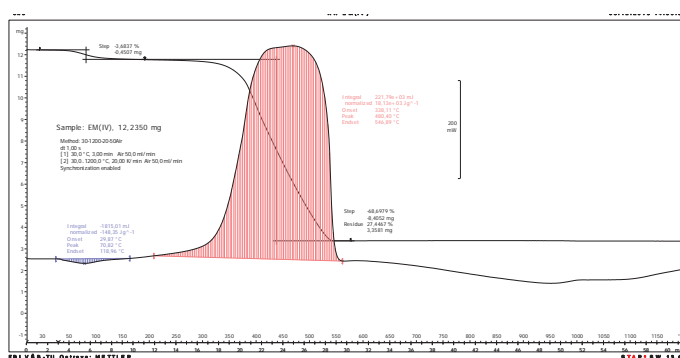


Obr. 7 IR spektrum produktu po mikrovlnném ozáření (rGO)

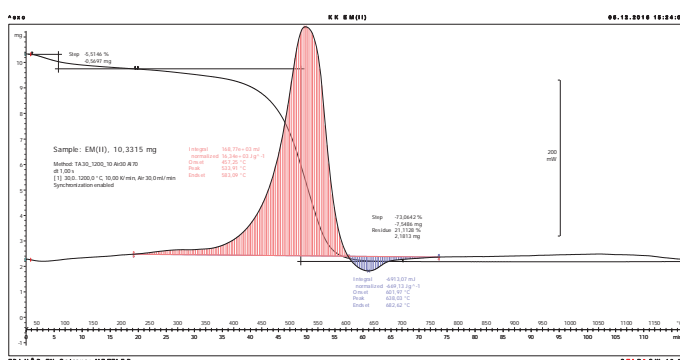
Pro podrobnější termickou analýzu jsme změnili přístrojové vybavení a rozsah měření (viz experimentální část). Velmi podobný průběh termického rozkladu (25-1200 °C) měly produkty suchého mletí EM (I), EM (II) a EM (IV), viz obr. 8-10. Rozklad probíhal jedním exoepektem, a to, v tomto teplotním rozsahu a pořadí růstu stability max. EM (IV) společně mletí s KMnO_4 . Teplotní rozsah exoepektu 339-546 °C s max. při 483 °C, váhový úbytek 67,4 %.

EM (II) společně mletí s NaOH, teplotní rozsah exoepektu 457-583 °C s max. při 553 °C, váhový úbytek 73,1 %. EM (I) společně mletí s kyselinou štelavou, teplotní rozsah exoepektu 600-769 °C, s max. 706 %, váhový úbytek 88,5 %.

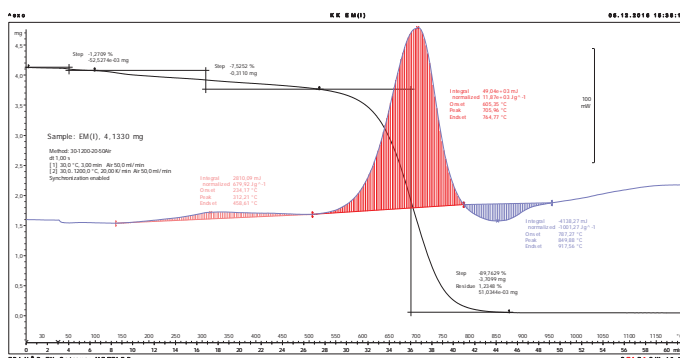
Z tohoto výsledku je patrné, že nejméně teplotně stálý produkt byl při společném mletí grafitu s manganistanem draselným. Srovnávali jsme teplotní průběhy rozkladu s GO, rGO a GO-MWCNT získaných chemickou cestou. Je základní rozdíl v tom, že chybí I. Exoepekt s max. cca 200 °C, ale druhý exoepekt (max. u GO 450 °C, max. u rGO 508 °C, max. u GO-MWCNT 557 °C) vcelku koresponduje s hodnotami našich produktů po kulovém mletí EM (IV) a EM (II), odkazy viz obr. 8, 9, 10.



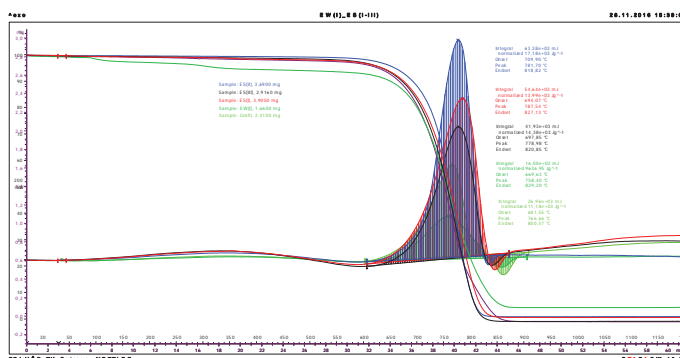
Obr. 8 Termická analýza (TGA a DSC křivka) produktů společného mletí grafitu a KMnO_4 [EM (IV)]



Obr. 9 Termická analýza (TGA a DSC křivka) produktu společného mletí grafitu a NaOH [EM (II)]



Obr. 10 Termická analýza produktu společného mletí grafitu a kyseliny štelavové [EM (I)]



Obr. 11 Termická analýza (TGA a DSC křivka) produktů sonikace a výchozího grafitu

Sonikace grafitu byla realizována ve třech typech rozpouštědel, ethylenglykolu ES (I), dimethylsulfoxidu ES (II), a dimethylformamidu ES (III). Sonikace probíhala v podstatě za obdobných reakčních podmínek (viz obr. 3). Výsledek termální analýzy produktu a výchozího grafitu je patrný z obr. 11.

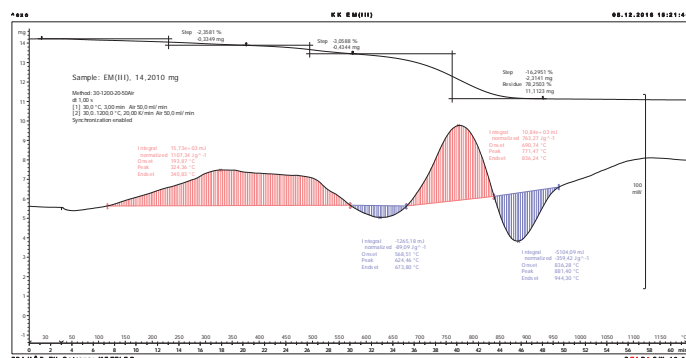
Z výsledků tepelného rozkladu, který je provázen jedním exoepektem, lze získat pouze tyto hodnoty: počáteční teplotu rozkladu, teplotu maxima efektu exoepektu a tepelné zabarvení rozkladu. Ve všech těchto hodnotách je stejná závislost jejich růstu u jednotlivých produktů, viz tab. 1:

Tab. 1 Sumarizace výsledků získaných TGA a DSC analýzy a jejich vzájemná závislost

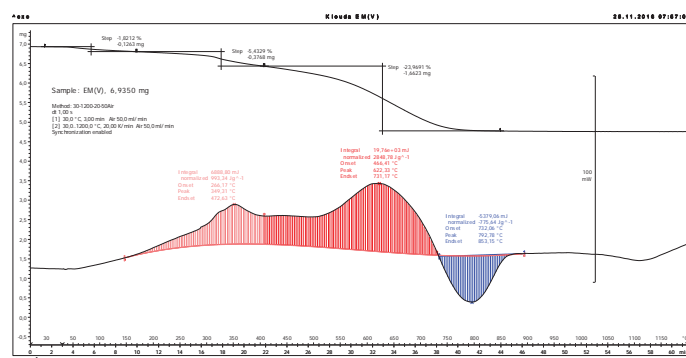
Změřené hodnoty	Produkt			
	Grafit	ES (I)	ES (II)	ES (III)
Počáteční teplota rozkladu [°C]	681	694	697	710
Teplota při max. exoepektu [°C]	766	787	778	781
Tepelné zabarvení rozkladu [kJ/g]	11,18	13,99	14,38	17,18
Porovnání hodnot tepelného zabarvení produktů k grafitu	1,00	1,25	1,33	1,54

Výsledky mokrého mletí grafitu v DMSO a DMF neumíme zdůvodnit, pouze interpretovat zajímavý průběh DSC křivek a vysokou stabilitu produktů do teplot 1150 °C (výchozí grafit je rozložen od 100 °C - do teplot 800 °C).

U produktů tzv. mokrého mletí jejich rozklad byl pouze 20-30 % celkové hmotnosti s průběhem exotermním tak endotermním. Viz TGA a DSC křivky produktů EM (III) a EM (V), obr. 12, 13.



Obr. 12 Termická analýza (TGA a DSC křivka) produkty mletí grafitu v prostředí DMSO [EM (III)]



Obr. 13 Termická analýza (TGA a DSC křivka) produkty mletí grafitu v prostředí DMF [EM (V)]

U produktu EM (III), mletí v prostředí DMSO je identifikovaný teplotně dlouhý exoepekt v rozmezí 130-568 °C s minimálním úbytkem hmotnosti 5,5 %, druhý exoepekt s max. při 771 °C s hmotnostním úbytkem 16,3 %. Mezi oběma exoepekty a za druhým exoepektem jsou endoepekty s teplotním rozpětím začátku a konce cca 100 °C v podstatě bez hmotnostní změny s malým tepelným zabarvením 448 J/g. U produktu EM (V), mletí DMF je dlouhý spojený exoepekt v teplotním rozsahu 150-731 s dvěma identifikovanými maximy při 349 °C a 622 °C. S celkovým teplotním zabarvením 3842 J/g a váhovým úbytkem 29,4 %. Od teploty 732 °C do 853 °C endoepekt bez váhového úbytku s teplotním zabarvením 775 J/g, tj. celkové tepelné zabarvení $\sum \Delta H$ je -3110 J/g. U produktu EM (III) je $\sum \Delta H$ je -1422 J/g.

Závěr

Prováděné experimenty měly za cíl najít alternativní cesty na přípravu grafenů, jinak než oxidací grafitu a následnou redukcí grafen oxidu na grafen. Získané výsledky je nutné brát jako pilotní a autoři jsou si vědomi nedostatků při formulování závěru k získaným experimentům. Např. u výsledků termické analýzy produktu po sonikaci grafitu v různých rozpouštědlech si zatím netroufáme dát do závislosti stupeň exfoliace a uvolněné teplo ΔH .

Je nutné provést další experimenty k vytvoření závěru, která cesta je ekologická a ekonomická, např. rozšíření přísad na společné mletí nebo u sonikace upravit reakční podmínky apod.

Poděkování

Autoři děkují za odbornou spolupráci Ing. R. Friedrichové, Ph.D., - MV GR HZS ČR TUPO, Ing. E. Zemanové - SÚJB, Ing. L. Gembalové, Ph.D., - VŠB-TU Ostrava.

Zařazení příspěvku

Příspěvek byl vypracovaný v rámci projektu Studentské grantové soutěže „Posouzení vlivu na životní prostředí vybranými nanomateriály a produkty tepelné degradace materiálů po styku s vodou z hlediska ekotoxicity.“ Číslo projektu SP2016/92.

Použitá literatura

- [1] ZHAO, W.; WU, F.; WU, H.; CHEN, G. 2010.: Preparation of Colloidal Dispersions of Graphene Sheets in Organic Solvents by Using Ball Milling, *Journal of Nanomaterials* 2010, p. 1-5.
- [2] NICOLASI, V.; CHHOWALLA, M.; KANATZIDIS, M.G.; STRANO, M.S.; COLEMAN, J.N. 2013.: *Liquid Exfoliation of Layered Nanomaterials*, Science 340, p. 1420-1438.
- [3] XUE, Y.; CHEN, H.; QU, J.; DAI, L., 2015.: Nitrogen - doped graphene by ball-milling graphite with melamine for energy conversion and storage, *2 D Materials*, vol 2, ISSN 2053-1583.
- [4] WANG, X.; SUN, G.; ROUTH, P.; KIM, D-H.; HUANG, W.; CHEN, P., 2014.: *Chem. Soc. Rev.* 43, p.7067-7098.
- [5] JEON, In-Y.; CHOI, H-J.; JUNG, S-M.; SEO, J-M.; KIM, M-J.; DAI, L.; BAEK, J-B., 2012.: *Large-Scale Production of Edge-Selectively Functionalized Graphene Nanoplatelets via Ball Milling and Their Use as Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction*, J. Amer. Chem. Soc, 135, p. 1386-1393.
- [6] DASH, P.; DASH, T.; KUMAR, T.; MISHRA, L.B.K. 2016.: *Preparation of Graphene Oxide by Dry Planetary Ball Milling Process from Natural Graphite*, RCS Advances 6, p. 12657-12668.
- [7] MONDAL, O.; MITRA, S.; PAL, M.; DATTA, A.; DHARA, S.; CHAKRAVORTY, D., 2015.: *Materials Chemistry and Physics*, p. 1 -7.
- [8] XU, J.; JEON, I-Y; SEO, J-M.; DOU, S.; DAI, L.; BAEK, J-B., 2014.: *Edge-Selectively Halogenated Graphene*

- Nanoplatelets* (XGnPs, X= Cl, Br, or I) Prepared by Ball-Milling and Used as Anode Materials for Lithium - Ion Batteries, *Advanced Materials* p.7317-7323.
- [9] YAN, L.; LIN, M.; ZENG, CH.; ZHANG, S.; ZHAO, X.; WU, A.; WANG, Y.; DAI, L.; QU, J.; GUO, M.; LIU, Y. 2012.: Electroactive and biocompatible hydroxyl-functionalized graphene by ball milling, *Journal of Materials Chemistry*, 22, p.8367-8371.
- [10] LIN, T.; CHEN, J.; WAN, D.; HUANG, F.; XIE, X.; JIANG, M., 2013.: *Facile and economical exfoliation of graphite for mass production of high-quality graphene sheets*, *J. Mater. Chem A*, p.500-504.
- [11] OUYANG, W.; SUN, J.; MEMON, J.; WANG, CH.; GENG, J.; HUANG, Y., 2013.: *Scalable preparation of three-dimensional porous structures of reduced graphene oxide/cellulose composites and their application in supercapacitors*, *Carbon* 62, p.501-509.
- [12] ZHU, Y.; MURALI, S.; STOLLER, M.D.; VELAMAKANNI, A.; PINER, R.D.; RUOFF, R.S., 2010.: *Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors*, *Carbon* 48, p. 2118-2122.
- [13] KUMAR, D.; SINGH, K.; VERMA, V.; BHATTI, H.S., 2015.: *Microwave assisted synthesis and characterization of graphene nanoplatelets*. *Applied Nanoscience* 6, p.97-103.
- [14] JASUJA, K.; LINN, J.; MELTON, S.; BERRY, V. 2010.: *Microwave-Reduced Uncapped Metal Nanoparticles on Graphene: Tuning Catalytic, Electrical, and Raman Properties*, *J. Phys. Chem. Lett*, 1, p. 1853-1860.
- [15] YI, M.; SHEN, Z., 2014.: *Kitchen blender for producing high-quality few - layer graphene*, *Carbon* 78, p.622-626.
- [16] LIU, W.; TANNA, V.A.; YAVITT, B.M.; DIMITRAKOPOULOS, CH.; WINTER, H.H., 2015.: *Fast Production of High-Quality Graphene via Sequential Liquid Exfoliation*, *ACS Appl. Mater. Interf.* 7, p. 27027-27030.
- [17] NOROOZI, M.; ZAKARIA, A.; RADIMAN, S.; WAHAB, Z.A. 2016.: *Environmental Synthesis of Few Layers Graphene Sheets Using Ultrasonic Exfoliation with Enhanced Electrical and Thermal Properties*, *PLoS ONE* 11, e 0152699.